

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003043607 A**

(43) Date of publication of application: **13.02.03**

(51) Int. Cl.

G03C 1/498
B01F 3/08
B01F 5/00

(21) Application number: **2001227817**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **27.07.01**

(72) Inventor: **OYAMADA TAKAYOSHI**

(54) **METHOD FOR PREPARING
NON-PHOTOSENSITIVE ORGANIC SILVER SALT,
AND THERMALLY DEVELOPABLE IMAGE
RECORDING MATERIAL USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide non-photosensitive organic silver salt grains having high monodispersity of the organic silver salt and low haze and to provide a thermally developable photosensitive material using the organic silver salt

grains.

SOLUTION: In a method for preparing the non-photosensitive organic silver salt grains, a silver ion-containing solution using water or a water-organic solvent mixture as a solvent and a solution of an alkali metallic salt of an organic acid in water, an organic solvent or a water-organic solvent mixture as a solvent are mixed using a micromixer to cause a grain formation reaction.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-43607

(P2003-43607A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)	
G 0 3 C	1/498	C 0 3 C	1/498	2 H 1 2 3
B 0 1 F	3/08	B 0 1 F	3/08	Z 4 G 0 3 5
	5/00		5/00	A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 37 頁)

(21)出願番号	特願2001-227817(P2001-227817)	(71)出願人	000003201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沢210番地
(22)出願日	平成13年7月27日(2001.7.27)	(72)発明者	小山田 孝嘉 神奈川県南足柄市中沢210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名) Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BC00 BC12 CB00 CB03 4G035 AB37 AC50 AE02 AE17

(54)【発明の名称】 非感光性有機銀塩調製法およびそれを用いた熱現像画像記録材料

(57)【要約】

【課題】有機銀塩の単分散性が高く、ヘイズが低い非感光性有機銀塩粒子、及びそれを用いた熱現像感光材料を提供することである。

【解決手段】 水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする有機酸アルカリ金属塩の溶液とを、マイクロミキサーを用いて混合して粒子形成反応を起こさせることを特徴とする非感光性有機銀塩粒子の製造方法、及びその有機銀塩粒子を用いた熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする有機酸アルカリ金属塩の溶液とを、混合して粒子形成反応を起こさせる有機銀塩粒子の製造方法において、該銀イオン含有溶液と、該有機酸アルカリ金属塩の溶液との混合がマイクロミキサーを用いて行われることを特徴とする非感光性有機銀塩粒子の製造方法。

【請求項2】 支持体上の一方面上に、少なくとも各1種類の、感光性ハロゲン化銀、銀イオンを還元できる還元剤、バインダー及び請求項1に記載の方法で製造された非感光性有機銀塩粒子を有することを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項3】 非感光性有機銀塩粒子の粒子サイズの変動係数が30%以下であることを特徴とする請求項2に記載の熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非感光性有機銀塩粒子の製造方法及び、それを用いた感光性の熱現像画像記録材料（以下、「熱現像感光材料」ということがある）に関する。更に詳しくは、分布の狭い有機銀塩粒子の調製方法及び、ヘイズが低い熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全及び省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料によれば、現像のさいに処理化学薬品の溶液を必要とせず、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れた高い画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては上記の品質特性に十分に込められて満足できるシステムがいまだ得られていない。

【0004】一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号、同3457075号の各明細書およびD. クロスタボア (Klosteroer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・

プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例えば、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多くの文献に開示されている。

【0005】ところで、非感光性有機銀塩の調製法等は、特開平06-130543号、同08-314078号、同09-127643号、同10-62899号の段落番号0048～0049、特開平10-94074号、同10-94075号、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、同第1004930A2号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、同2000-112057号、同2000-155383号等に記載されているが、マイクロミキサーを用いて調製する技術に関しては記載がない。また、このような多くの先行技術があるにもかかわらず、前記した粒状性、鮮鋭度などの高画質にかかわる要請を満たす技術が依然として満たされていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱現像記録材料にかかわる前記従来における粒状性、鮮鋭度などの画質特性が不満足であるという問題を解決することを目的としている。即ち、本発明の目的は、粒状性や鮮鋭度に直接関わる有機銀塩の特性を向上させることであり、具体的には単分散性が高く、ヘイズが低い有機銀塩を提供することであり、さらにはその有機銀塩を用いた感光層のにごり（ヘイズ）が少なく、非画像濃度も低い熱現像感光材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

(1) 水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする有機酸アルカリ金属塩の溶液とを、混合して粒子形成反応を起こさせる有機銀塩粒子の製造方法において、該銀イオン含有溶液と、該有機酸アルカリ金属塩の溶液との混合がマイクロミキサーを用いて行われることを特徴とする非感光性有機銀塩粒子の製

造方法である。

(2) 支持体上の一方面上に少なくとも各1種類の、感光性ハロゲン化銀、銀イオンを還元できる還元剤、バインダー及び上記(1)に記載の方法で製造された非感光性有機銀塩粒子を有する熱現像画像記録材料である。

(3) 非感光性有機銀塩粒子の粒子サイズの変動係数が30%以下であることを特徴とする上記(2)に記載の熱現像画像記録材料である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明に用いることのできる非感光性有機銀塩(以下、単に「有機銀塩」と称することがある。)は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に還元されて銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は、還元されて銀像となる銀イオンの供給源となりうるのであれば、いずれの有機化合物の銀塩であってもよい。その中でも、有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、及びこれらの混合物であり、混合物の場合は、ベヘン酸銀含有率が80%以上であることが好ましい。

【0009】本発明に用いることができる有機銀塩の形状は、リン片状粒子であっても、針状粒子であっても、球状粒子であっても構わない。本明細書において、有機銀塩の形状に関して、「リン片状」、「針状」、「球状」及び「縦横比」とは、次のようにして定義する。有機銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxとyを求める。

$$x = b/a$$

$$y = c/b$$

【0010】このようにして200個程度の粒子についてxとyを求める。xの平均値をx(平均)としたとき、 $3.0 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ の関係を満たす粒子を「リン片状」という。より好ましくは $2.0 \geq x(\text{平均}) \geq 2.0$ である。「針状」とは、 $a=b=c$ の場合を除く、 $1 \leq x(\text{平均}) < 1.5$ の場合である。「球状」とは $a=b=c$ の場合である。また、その平均値y(平均)を「縦横比」と定義する。

【0011】リン片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は0.01 μm 以上0.23 μm 以下が好ましく0.1 μm 以上0.20 μm 以下がより好ましい。

【0012】リン片状粒子において、粒子の球相当直径

/aをアスペクト比と定義する。リン片状粒子のアスペクト比は、1.1以上3.0以下であることが好ましく、1.1以上1.5以下が更に好ましい。このようなアスペクト比の範囲とすることにより、感光材料中で凝集が起こりにくく、ヘイズ上昇も起こりにくくなる。また、本発明における粒子の球相当直径は0.05 μm 以上1 μm 以下であることが好ましく、0.1 μm 以上1 μm 以下であることが更に好ましい。これにより感光材料中で凝集が起こりにくく、ヘイズ上昇も起こりにくくなる。本発明において、球相当直径の測定方法は、電子顕微鏡を用いて直接粒子試料を撮影して現像し、得られたネガ上の粒子像を画像処理することによって求められる。

【0013】本発明では、有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることを特徴としている。単分散とは有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)であり、本発明では、この値が30%以下であることが特徴であり、より好ましくは20%以下、更に好ましくは15%以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0014】本発明における有機銀塩粒子は、硝酸銀などの銀イオンを含む溶液と、有機酸アルカリ金属塩溶液もしくは懸濁液とを反応させることによって調製されるが、総添加銀量の50%以上の添加が、有機酸アルカリ金属塩溶液もしくは懸濁液との添加と同時に進行することが好ましい。

【0015】非感光性有機銀塩の単分散性の向上とヘイズの低減は、該銀塩の製造においてマイクロミキサーを用いて銀イオン含有液と有機酸溶液とを混合して粒子形成を行わせることによって、達せられる。マイクロミキサーによる混合について次に説明する。ほとんどのマイクロミキサーは、流路が小さいゆえに層流状態を維持しながら混合される混合方式であるので、その多くは攪拌流により混合が促進されることはない(なお、本発明において、混合とは異なる液同士がマクロに交じり合う混合ではなく、そのようなマクロな混合がされたのち(又はされている間)、それぞれの液中の成分同士が接触するミクロな混合を指している)。

【0016】マイクロミキサーの混合方式は以下のよう分類される。1)二つの副流の接触(T型配列)、2)高いエネルギーを持つ二つの副流の衝突と噴霧により形成される大きな接触面積の創出、3)1成分からなる多数の小副流の他成分からなる主流への注入、4)2成分系からなる多くの副流の注入、5)流速増加による流れの方向に垂直な方向の拡散距離の減少、6)多分岐分割と流れの再結合、7)外力により強制された質量移動、8)微小流体セグメントの周期的注入、9)1~8)の混合型。これらマイクロミキサーの混合方式および具体的な技術内容につい

ては“Microreactor” (W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, 1Ed. (2000), WILEY-VCH) の第3章に詳細に記載されている。本発明においては、層流混合が維持されている限り、上記の混合方式のいずれをも用いることができる。

【0017】以下の記述では、「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。本発明に用いられるマイクロミキサーは、等価直径1mm以下の流路(チャンネル)を有する装置である。本発明でいう等価直径(equivalent diameter)は、相当(直)径とも呼ばれ、機械工学の分野で用いられる用語である。任意断面形状の配管(本発明では流路)に対し等価円管を想定するとき、その等価円管の直径を等価直径といい、 A :配管の断面積、 p :配管のぬれぶち長さ(周長)を用いて $d_{eq} = 4A/p$ と定義される。円管に適用した場合、この等価直径は円管直径に一致する。等価直径は等価円管のデータを基に、その配管の流動あるいは熱伝達特性を推定するのに用いられ、現象の空間的スケール(代表的長さ)を表す。等価直径は、一辺 a の正四角形管では $d_{eq} = 4a^2/4a = a$ 、一辺 a の正三角形管では $d_{eq} = a$ 、路高さ h の平行平板間の流れでは $d_{eq} = 2h$ となる(参照:(社)日本機械学会編「機械工学事典」1997年、丸善(株))。

【0018】本発明の流路は、固体基板上に微細加工技術により作成される。使用される材料の例をあげれば金属、シリコン、テフロン(登録商標)、ガラス、セラミックスまたはプラスチックなどである。耐熱、耐圧および耐溶剤性が必要な場合、好ましい材料は金属、シリコン、テフロン、ガラスまたはセラミックスであるが、特に好ましくは金属である。金属の例を挙げれば、ニッケル、アルミ、銀、金、白金、タンタル、ステンレス、ハステロイ(Ni-Fe系合金)またはチタンであるが、好ましくは耐腐食性の高いステンレス、ハステロイもしくはチタンである。

【0019】従来のバッチ式反応装置では酸性物質などを扱う時に金属(ステンレス等)表面にガラスライニングした装置が用いられるが、マイクロミキサーもその金属内表面にガラスコーティングしてもよい。また、目的に応じて、ガラスに限らず金属の内表面上に別の金属もしくは他の材料をコーティングしても良いし、金属以外の材料(例えばセラミック)に金属もしくはガラスなどをコーティングしても良い。

【0020】流路を作成するための微細加工技術として代表的なものを挙げれば、X線リソグラフィを用いるLIGA技術、EPON SU-8を用いた高アスペクト比フォトリソグラフィ法、マイクロ放電加工法(μ -EDM)、Deep RIEによるシリコンの高アスペクト比加工法、Hot Emboss加工法、光造形法、レーザー加工法、イオンビーム加工法、およびダイヤモンドのような硬い材料で作られたマイクロ工具を用いる機械的マイクロ切削加工法などがある。これらの技術を単独で用いても良いし、組み

合わせて用いても良い。好ましい微細加工技術は、X線リソグラフィを用いるLIGA技術、EPON SU-8を用いた高アスペクト比フォトリソグラフィ法、マイクロ放電加工法(μ -EDM)、および機械的マイクロ切削加工法である。

【0021】マイクロミキサーを組み立てる際には、流路の組立てが行われるが、通常接合によって組み立てられる。通常の接合技術は大きく固相接合と液相接合に分けられ、一般的に用いられている接合方法は、固相接合として圧接や拡散接合、液相接合として溶接、共晶接合、はんだ付け、接着等が代表的な接合方法である。更に、組立に際しては高温加熱による材料の変質や大変形による流路等の微小構造体の破壊を伴わない寸法精度を保った高度に精密な接合方法が望ましいが、その技術としてはシリコン直接接合、陽極接合、表面活性化接合、水素結合を用いた直接接合、HF水溶液を用いた接合、Au-Si共晶接合、ボイドフリー接着などがある。本発明に用いられるマイクロミキサーの接合は、上記のいずれの組み立て方法によって接合してもよい。

【0022】本発明に用いられる流路の等価直径は1mm以下であるが、好ましくは10~500 μ mであり、特に好ましくは20~300 μ mである。また流路の長さには特に制限はないが、好ましくは1mm~1000mmであり、特に好ましくは10mm~500mmである。

【0023】本発明において用いられる流路は一本のみである必要はなく、必要に応じて流路を何本も並列化し(Numbering-up)、その処理容量を増大させることができる。本発明において反応は、流路の中を流れながら、層流接触状態で反応が進む形で行われる。それによって、本発明が目的としている単分散でヘイズの少ない特性を持つ粒子が形成される。

【0024】本発明のマイクロミキサーの流路内壁は目的に応じて表面処理しても良い。特に水溶液を操作する場合、ガラスやシリコンへの試料の吸着が問題になることがあるので表面処理することは重要となる。マイクロサイズの流路内における流体制御では、複雑な製作プロセスを要する可動部品を組み込むことなくこれを実現することが望ましい。例えば、流路内に表面処理により親水性と疎水性の領域を作成し、その境界に働く表面張力差を利用して流体を操作することが可能になる。

【0025】マイクロミキサーのマイクロサイズの流路中へ試薬などを導入して混合するために、流体制御機能が必要である。特に、微小領域における流体の挙動は、通常見受けられる挙動、すなわちマクロスケールとは異なる挙動をとるため、マイクロスケールに適した制御方式を考えなければならない。マイクロミキサー用の流体制御方式は形態分類すると連続流動方式と液滴(液体プラグ)方式があり、駆動力分類すると電気的駆動方式と圧力駆動方式がある。

【0026】これらの方式を以下に詳しく説明する。流体を扱う形態として、最も広く用いられるのが連続流動方式である。連続流動式の流体制御では、マイクロミキサーの流路内は全て流体で満たされ、外部に用意したシリンジポンプなどの圧力源によって、流体全体を駆動するのが一般的である。この場合、比較的簡単な組み立て制御システムを実現できることが一つの利点であるが、複数ステップからなる反応や、途中で薬液や試料の交換を伴うような操作を行うのは困難で、システム構成の自由度が小さいこと、また駆動媒体が溶液そのものであるため、デッドボリュームが大きいことなどが難点である。連続流動方式とは異なる方式として、液滴（液体プラグ）方式がある。この方式では、ミキサー内部やミキサーに至る流路内で、空気中で仕切られた液滴を動かすものであり、個々の液滴は空気圧によって駆動される。その際、液滴と流路壁あるいは液滴同士の間を必要に応じて外部に逃がすようなベント構造、及び分岐した流路内の圧力を他の部分と独立に保つためのバルブ構造などを、ミキサーシステム内部に用意する必要がある。また、圧力差を制御して液滴の操作を行うために、外部に圧力源や切り替えバルブからなる圧力制御システムを構築する必要がある。このように液滴方式では、装置構成やミキサーの構造がやや複雑になるが、複数の液滴を個別に操作して、いくつかの反応を順次行うなどの多段階の操作が可能で、システム構成の自由度は大きくなる。

【0027】流体制御を行うための駆動方式として、流路（チャンネル）両端に高電圧をかけて電気浸透流を発生させ、これによって流体移動させる電氣的駆動方式と、外部に圧力源を用意して流体に圧力をかけて移動させる圧力駆動方式が一般に広く用いられている。両者の違いは、たとえば流体の挙動として、流路断面内で流速プロファイルが電氣的駆動方式の場合には平坦な分布となるのに対して、圧力駆動方式では双曲線状に、流路中心部が速くて、壁面部が遅い分布となることが知られており、液滴などの形状を保ったまま移動させるといった目的には、電氣的駆動方式の方が適している。電氣的駆動方式を行う場合には、流路内が流体で満たされている必要があるため、連続流動方式の形態をとらざるを得ないが、電氣的な制御によって流体の操作を行うことができるため、例えば連続的に2種類の溶液の混合比率を変化させることによって、時間的な濃度勾配をつくるといった比較的複雑な処理も実現されている。圧力駆動方式の場合には、流体の電氣的な性質に影響されることなく制御可能であること、発熱や電気分解などの副次的な効果を考慮しなくてよいことなどから、基質に対する影響がほとんどなく、その適用範囲は広い。その反面、外部に圧力源を用意しなければならないこと、圧力系のデッドボリュームの大小に応じて、操作の応答特性が変化することなど、複雑な処理を自動化する必要がある。

【0028】本発明においては、以上に述べた流体制御方法のいずれをも適宜選択することができるが、好ましくは連続流動方式の圧力駆動方式が用いられる。

【0029】マイクロミキサーの温度制御は、装置全体を温度制御された容器中に入れることにより制御しても良いし、金属抵抗線や、ポリシリコンなどのヒーター構造を装置内に作り込み、加熱についてはこれを使用し、冷却については自然冷却でサーマルサイクルを行ってもよい。温度の検出は、金属抵抗線ではヒーターと同じ抵抗線をもう一つ作り込んでおき、その抵抗値の変化に基づいて温度検出を行い、ポリシリコンについては熱電対を用いて検出を行う。また、ペルチェ素子をミキサーに接触させることによって外部から加熱、冷却を行っても良い。通常、いずれの方法を用いるかは用途やミキサー本体の材料などに合わせて選択されるが、本発明においては、上記のいずれをも選択することができる。

【0030】本発明に用いる銀イオン含有溶液（例えば硝酸銀水溶液）のpHは、好ましくはpH1以上6以下、更に好ましくはpH1.5以上4以下である。更に、pH調節のため、酸およびアルカリを加えることができる。酸およびアルカリの種類は特に制限されない。

【0031】本発明における有機銀塩は、銀イオン含有溶液（例えば硝酸銀水溶液）／及び又は有機酸アルカリ金属塩溶液の添加が終了した後、反応液の温度を上げて熟成をしても構わない。熟成の際は、硝酸銀、及び有機酸アルカリ金属塩溶液もしくは懸濁液の添加は一切行わない。熟成は、反応温度+1℃以上+20℃以下が好ましく、+1℃以上+10℃以下がより好ましい。なお、熟成時間は経験的に（トライアンドエラーで）決定することが好ましい。

【0032】本発明における有機塩塩の調製において、有機酸アルカリ金属塩溶液の添加は2回以上6回以下の回数で分割して行っても構わない。ここで分割添加をすることで、例えば写真性能を良好させる添加と、表面の親水性を変化させる添加等、粒子に様々な機能を付与することができる。分割添加の回数は、好ましくは2回以上4回以下である。ここで、有機塩塩は高温でないと固化してしまうため、分割添加をする際は、分割するための添加ラインを複数もつことあるいは循環方法等工夫をする等、考慮する必要がある。

【0033】本発明における有機銀塩の調製において、有機酸アルカリ金属塩溶液の総添加モル数の0.5モル%以上30モル%以下が銀イオン含有溶液の添加が終了した後、単独添加されることが好ましい。好ましくは3モル%以上20モル%以上が単独添加されることが好ましい。この添加を実施することで粒子の表面の親水性を上げることができ、その結果感材の造膜性が良好し、膜剥れが改良される。

【0034】本発明に用いる銀イオン含有溶液（例えば硝酸銀水溶液）の銀イオン濃度は、任意に決定される。

が、モル濃度として、 0.03mol/L 以上 6.5mol/L 以下が好ましく、より好ましくは、 0.1mol/L 以上 5mol/L 以下である。本発明の実施に際して、有機酸粒子を形成させるためには、銀イオン含有溶液、有機酸アルカリ金属塩溶液もしくは懸濁液及びその他のあらかじめ反応場に準備しておく溶液の少なくとも一つに、有機酸のアルカリ金属塩がひも状(線状)会合体やミセルではなく、実質的に透明溶液となり得る量の有機溶剤を含有することが好ましい。溶液は有機溶剤単独でも構わないが、水との混合溶液であることが好ましい。本発明で用いる有機溶剤としては、水溶性で上記性質を有していればその種類は特に制限されないが、写真性能に支障をきたすものは好ましくなく、好ましくは水と混合できるアルコール、アセトン、更に好ましくは炭素数4〜6の第3アルコールが好ましい。

【0035】本発明に用いる有機酸のアルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kが好ましい。有機酸のアルカリ金属塩は、有機酸にNaOHもしくはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の当量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸に対し $3\text{mol}\%$ 以上 $50\text{mol}\%$ 以下であり、好ましくは $3\text{mol}\%$ 以上 $30\text{mol}\%$ 以下である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。更に、本発明に用いる銀イオン含有溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式(1)で示されるような化合物、また、特開昭62-150240号公報に記載のような水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報に記載のような無機過酸化物。特開昭51-78319号公報に記載のようなイオウ化合物、特開昭57-643号公報に記載のようなジスルフィド化合物および過酸化水素等を添加することができる。

【0036】本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩溶液は、有機溶媒の量が水分の体積に対し、溶剤体積として3%以上70%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以上50%以下である。この際、反応温度で最適な溶媒体積が変化するため、経験的に(トライアンドエラーで)最適量を決定することができる。本発明に用いる有機酸のアルカリ金属塩の濃度は、重量比として、5wt%以上50wt%以下であり、好ましくは7wt%以上45wt%以下であり、更に好ましくは10wt%以上40wt%以下である。

【0037】反応容器に添加する有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度としては、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保っておく目的で 50°C 以上 90°C 以下が好ましく、 60°C 以上 85°C 以下がより好ましく、 65°C 以上 85°C

以下が最も好ましい。また、反応の温度を一定に制御するために上記範囲から選ばれるある温度で一定に制御することが好ましい。

【0038】更に、マイクロミキサー内で、つまりを発生させずに、反応を行える様、高温の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が急冷されて微結晶状に析出する速度と、銀イオン含有溶液との反応で有機銀塩が生成する速度が好ましく制御され、有機銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。また同時に熱現像材料、特に熱現像感光材料として性能をより向上させることができる。

【0039】有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、銀イオン含有溶液、あるいは反応液には水性媒体可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した有機銀塩を分散可能なものであればいずれの分散助剤でもよい。具体的な例は、後述の有機銀塩の分散助剤の記載に示す。

【0040】有機銀塩調製法においては、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってもよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは $300\mu\text{S/cm}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{S/cm}$ 以下、最も好ましくは $60\mu\text{S/cm}$ 以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常 $5\mu\text{S/cm}$ 程度である。

【0041】限外濾過法は、例えばハロゲン化銀乳剤の脱塩/濃縮に用いられる方法を適用することが出来る。リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) No.10 208(1972) No.13122(1975)およびNo.16 351(1977)などを参照することができる。操作条件として重要な圧力差や流量は、大矢春彦著「膜利用技術ハンドブック」幸書房出版(1978)、p275に記載の特性曲線を参考に選定することができるが、目的の有機銀塩分散物を処理する上では、粒子の凝集やカブリを抑えるために最適条件を見いだす必要がある。また、膜透過より損失する溶媒を補充する方法においては、連続して溶媒を添加する定容式と断続的に分けて添加する回分式とがあるが、脱塩処理時間が相対的に短い定容式が好ましい。

【0042】こうして補充する溶媒には、イオン交換または蒸留して得られた純水を用いるが、pHを目的の値に保つために、純水の中にpH調整剤等を混合してもよいし、有機銀塩分散物に直接添加してもよい。

【0043】限外濾過膜は、すでにモジュールとして組み込まれた平膜型、スパイラル型、円筒型、中空糸型な

どが旭化成(株)、ダイセル化学(株)、(株)東レ、(株)日東電工などから市販されているが、総膜面積や洗浄性の観点より、スパイラル型もしくは中空糸型が好ましい。また、膜を透過することができる成分のしきい値の指標となる分画分子量は、使用する高分子分散剤の分子量の1/5以下であることが好ましい。

【0044】本発明における限外濾過による脱塩は、処理に先立って、粒子サイズを最終粒子サイズの堆積加重平均で2倍程度まで、あらかじめ液を分散することが好ましい。分散手段は、後述する、高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー等のような方法でも構わない。

【0045】粒子形成後から脱塩操作が進むまでの液温は低く保つことが好ましい。これは、有機酸のアルカリ金属塩を溶解する際に用いる有機溶剤が、生成した有機銀塩粒子内に浸透している状態では、送液操作や限外濾過膜を通過する際の剪断場や圧力場によって銀核が生成しやすいからである。有機銀塩粒子分散物の温度を1～30℃、好ましくは5～25℃に保ちながら脱塩操作を行う。

【0046】更に、熱現像材料、特に熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、脱塩、脱水された有機銀塩を分散剤を添加、分散して微細分散物とすることが好ましい。

【0047】本発明に用いられる有機銀塩の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平8-234358号、特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、同2000-53682号、同2000-75437号、同2000-86669号、同2000-143578号、同2000-178278号、同2000-256254号、特願平11-348228～30号、同11-203413号、同11-115457号、同11-180369号、同11-297964号、同11-157838号、同11-202081号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【0048】有機銀塩を微粒子分散化する方法は、分散剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0049】高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集の

ない均一な脂肪銀塩固体分散物を得るには、画像形成媒体である有機銀塩粒子の破損や高温化を生じさせない範囲で、大きな力を均一に与えることが好ましい。そのためには有機銀塩及び分散剤溶液からなる分散物を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法が好ましい。この場合の分散媒は、分散助剤が機能する溶媒であればどのような物でも構わないが、水のみであることが好ましく、20wt%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。また分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、感光性銀塩の添加は行わないほうが好ましい。

【0050】上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」(梶内俊夫、薄井洋基著、1991、信山社出版(株)、p357～403)、「化学工学の進歩 第24集」(社団法人 化学工学会東海支部編、1990、模書店、p184～185)、特開昭59-49832号、米国特許4533254号、特開平8-137044号、特開平8-238848号、特開平2-261525号、特開平1-94933号等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも有機銀塩を含む分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0051】高圧ホモジナイザーについては、一般には(a)分散質が狭間隙(75μm～350μm程度)を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、(b)高圧下の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力及びその後の圧力降下によるキャビテーション力の更なる付加によって、均一で効率のよい分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダイザーのY型チャンバー、後述の特開平8-103642号に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダイザーのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一般には100～600kg/cm²(1～6MPa)、流速は数m～30m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマ

イクロフルイダイザー、みづほ工業(株)製のマイクロフルイダイザー、特殊機化工業(株)製のナノマイザー等が挙げられる。特開平8-238848号、同8-103642号、USP4533254号にも記載されている。

【0052】有機銀塩は、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200~600m/秒、圧力降下時の差圧が900~3000kg/cm²(9~30MPa)の範囲が好ましく、更に流速が300~600m/秒、圧力降下時の差圧が1500~3000kg/cm²(15~30MPa)の範囲であることがより好ましい。分散処理回数には必要に応じて選択できる。通常は1~10回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で1~3回程度が選ばれる。高圧下でこのような分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、90℃を超えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような分散の温度が冷却工程により5~90℃の範囲に保たれていることが好ましく、更に好ましくは5~80℃の範囲、特に5~65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500~3000kg/cm²(15~30MPa)の範囲の高圧の分散時には、前記の冷却装置を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5~10℃の冷水、また、必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

【0053】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、WO88/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子

化合物を適宜選択して用いることができる。また分散媒として溶剤を用いた場合、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエン-スチレンコポリマー等が好ましく用いられる。

【0054】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしてもよい。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしてもよい。

【0055】機械的に分散する以外にも、pHを調節することで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として脂肪酸溶媒を使用してもよい。

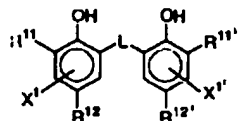
【0056】なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機銀塩1molに対し0.1mol以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0057】本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30mol%の範囲が好ましく、更に3~20mol%、特に5~15mol%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0058】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、塗布銀量として0.1~5g/m²が好ましく、更に好ましくは1~3g/m²である。

【0059】本発明の熱現像感光材料には有機銀塩を還元し得る還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩を還元し得る還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号の段落番号0043~0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行~第18ページ第12行に記載されている。本発明において、還元剤としてはヒンダードフェノール類還元剤、ビスフェノール類還元剤が好ましく、下記一般式(I)で表される化合物がより好ましい。

【0060】
【化1】



【0061】一般式(I)において、 R^{11} および $R^{11'}$ は、各々独立に炭素数1~20のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は、各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は-S-基または-CHR¹³-基を表す。 R^{13} は、水素原子または炭素数1~20のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0062】一般式(I)について詳細に説明する。 R^{11} および $R^{11'}$ は、各々独立に、置換または無置換の炭素数1~20のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0063】 R^{12} および $R^{12'}$ は、各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、 X^1 および $X^{1'}$ も各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基が挙げられる。

【0064】 L は-S-基または-CHR¹³-基を表す。 R^{13} は、水素原子または炭素数1~20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。 R^{13} で表される無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などが挙げられる。

【0065】 R^{11} および $R^{11'}$ として、好ましくは炭素数3~15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シク

ロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などが挙げられる。 R^{11} および $R^{11'}$ として、より好ましくは炭素数4~12の3級アルキル基で、その中でも*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0066】 R^{12} および $R^{12'}$ として、好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などが挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。 X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

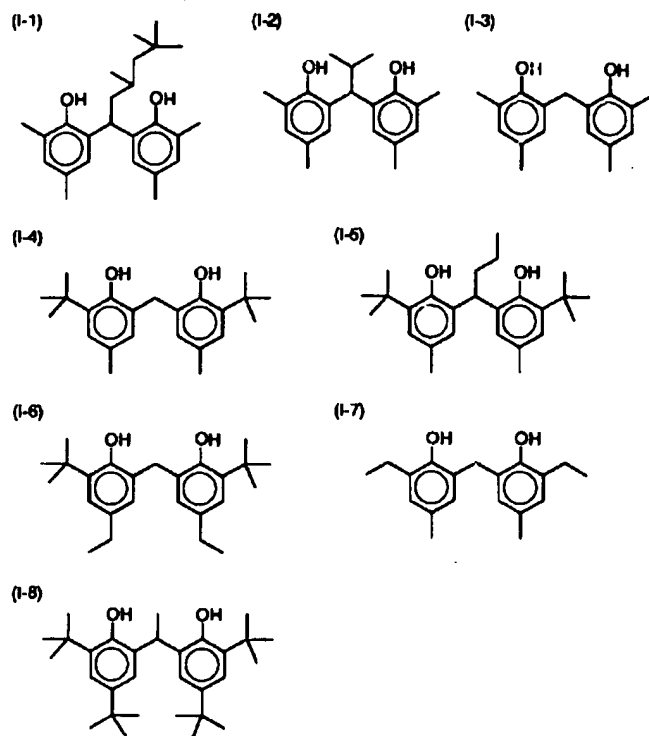
【0067】 L は、好ましくは-CHR¹³-基である。 R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数1~15のアルキル基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基およびイソプロピル基である。

【0068】 R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は、好ましくは炭素数2~5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。 R^{13} が炭素数1~8の1級または2級のアルキル基である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} で表される炭素数1~8の1級または2級のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。 R^{11} 、 $R^{11'}$ 、 R^{12} および $R^{12'}$ がいずれもメチル基である場合には、 R^{13} は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 R^{13} で表される2級アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0069】以下に、前記一般式(I)で表される化合物をはじめとする本発明に用いられる還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

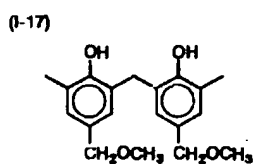
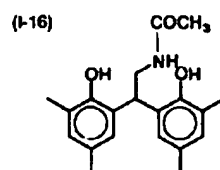
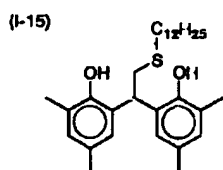
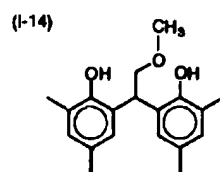
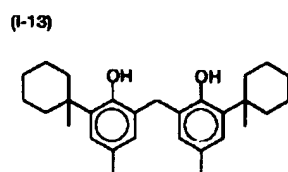
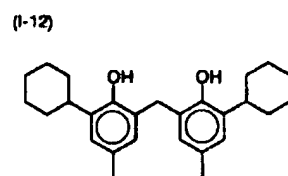
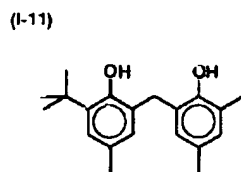
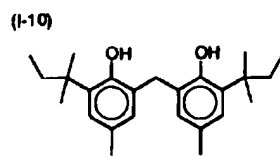
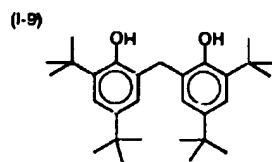
【0070】

【化2】

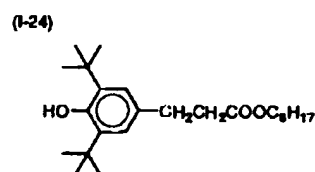
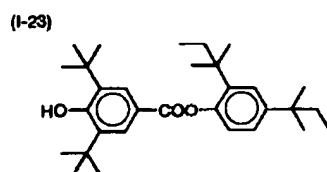
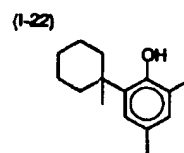
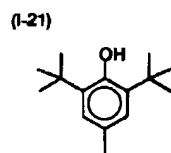
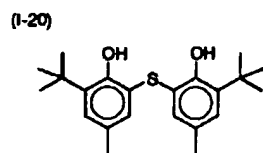
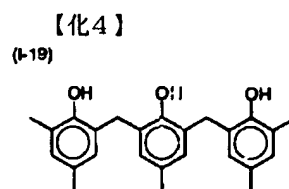
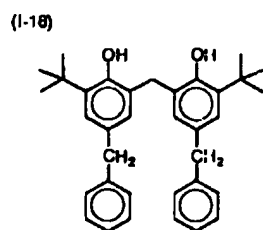


【0071】

【化3】



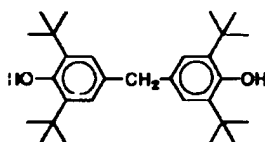
【0072】



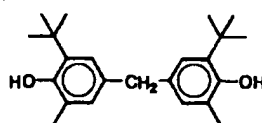
【0073】

【化5】

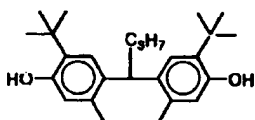
(I-25)



(I-26)



(I-27)



【0074】本発明において還元剤の添加量は0.01～5.0 g/m²であることが好ましく、0.1～3.0 g/m²であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50モル%含まれることが好ましく、10～40モル%含まれることが更に好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0075】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0076】また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0077】本発明の熱現像感光材料には、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式

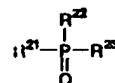
(A)で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0078】本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、ス

ルホキシド基、アミド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている）、ウレタン基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている）、ウレイド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている）を有する化合物である。本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（II）で表される化合物である。

【0079】

【化6】



【0080】一般式（II）においてR²¹～R²³は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。R²¹～R²³が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基で、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0081】R²¹～R²³で表されるアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-*tert*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、

エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ピフェニルオキシ基等が挙げられる。アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

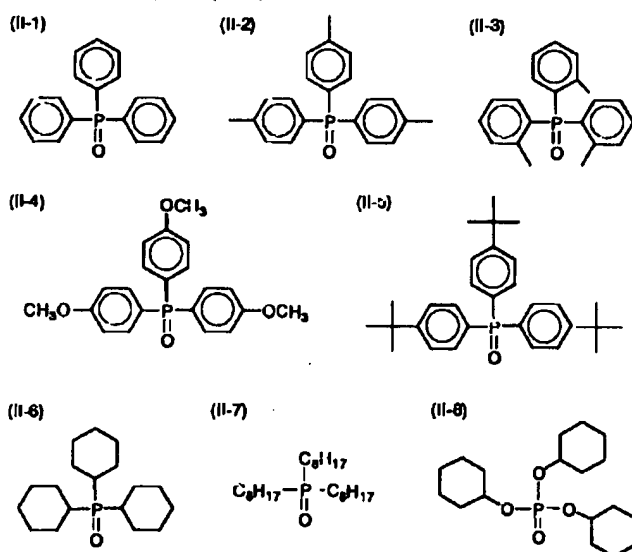
【0082】 $R^{21} \sim R^{23}$ としては、アルキル基、アリー

ル基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R^{21} \sim R^{23}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手することができるという点では、 $R^{21} \sim R^{23}$ が同一の基である場合が好ましい。

【0083】以下に、本発明に用いられる一般式(II)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

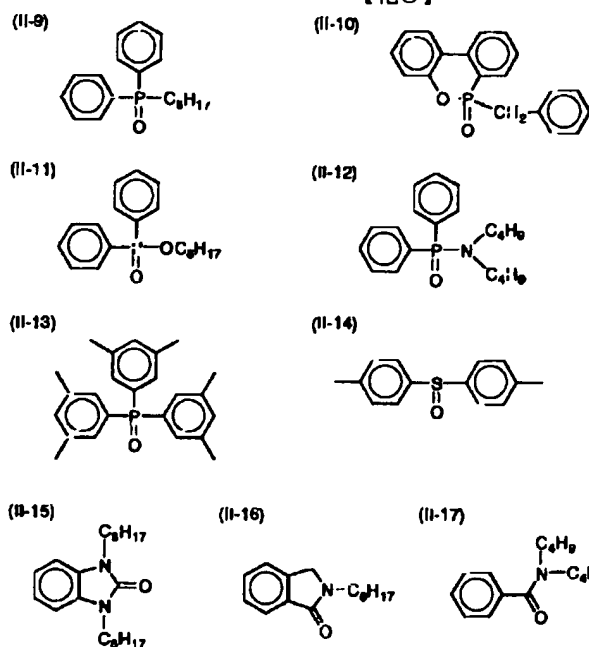
【0084】

【化7】



【0085】

【化8】



【0086】水素結合性化合物の具体例は、上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものが挙げられる。本発明に用いられる一般式(II)の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。前記化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と前記一般式(II)の化合物との組み合わせによっては、錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉末を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と前記一般式(II)の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。前記一般式(II)の化合物は還元剤に対して、1~200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10~150モル%の範囲で、更に好ましくは30~100モル%の範囲である。

【0087】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。その中でも臭化銀およびヨウ臭化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることである。また、塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0088】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特願平11-98708号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【0089】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の非画像部部の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には0.20 μ m以下、より好ましくは0.01 μ m以上0.15 μ m以下、更に好ましくは0.02 μ m以上0.12 μ m以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積(平板粒子の場合は主平面の投影面積)と同面積の円

像に換算したときの直径をいう。

【0090】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は、増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani, J. Imaging Sci., 29 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0091】本発明においては、ヘキサシアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。ヘキサシアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においてはヘキサシアノFe錯体が好ましい。

【0092】ヘキサシアノ金属錯体は、水溶液中で陰イオンの形で存在するので対イオンとなる陽イオンの種類は重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン(例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン)を用いることが好ましい。

【0093】ヘキサシアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0094】ヘキサシアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0095】ヘキサシアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、ヘキサシアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかにヘキサシアノ金属

錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0096】尚、ヘキサシアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

【0097】これらヘキサシアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。このヘキサシアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0098】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表(第1~18族までを示す)の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018~0024、特開平11-119374号段落番号0227~0240に記載されている。

【0099】更に本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{+}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046~0050、特開平11-65021号段落番号0025~0031、特開平11-119374号段落番号0242~0250に記載されている。

【0100】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンを使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0101】本発明に適用できる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合

物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行~第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ~1モルが好ましく、更に好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-1} モルである。

【0102】本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0103】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては、公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II)、(III)及び(IV)で示される化合物がより好ましい。

【0104】本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、温度としては40~95℃程度である。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0105】本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例

えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)を併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210gE以上の差を持たせることが好ましい。

【0106】感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m²であることが好ましく、0.07~0.4g/m²であることが更に好ましく、0.10~0.3g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましい。

【0107】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0108】本発明におけるハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards及びA. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0109】本発明における有機銀塩含有層のバインダーは、いかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンブアン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニ

ル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは、水もしくは有機溶媒又はエマルションから被覆形成してもよい。

【0110】本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下である(以下、高Tgバインダーということがある)ことが好ましく、20℃以上70℃以下であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0111】なお、本明細書においてTgは下記の式で計算した。

$$1/Tg = \sum (X_i / Tg_i)$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率($\sum X_i = 1$)、Tg_iはi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただし \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値(Tg_i)はPolymer Handbook(3rd Edition)(J. Brandrup, E. H. Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【0112】バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。Tgの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均Tgが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0113】本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、更に有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0114】ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソル

ブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0115】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0116】また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃で60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。25℃60%RHにおける平衡含水率＝ $\{(W1 - W0) / W0\} \times 100$ (質量%) 含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0117】本発明におけるバインダーポリマーの25℃で60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、更に好ましくは0.02質量%以上1質量%以下である。

【0118】本発明においては、水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0119】本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000である。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0120】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。Tgはガラス

転移温度を表す。

【0121】

- P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-の (分子量37000)
 P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-の (分子量40000)
 P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-の (架橋性)
 P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-の (架橋性)
 P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-の (架橋性,Tg24℃)
 P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-の (架橋性)
 P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-の (架橋性)
 P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-の (架橋性)
 P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-の (架橋性)
 P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-の (分子量80000)
 P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-の (分子量67000)
 P-12;-Et(90)-MAA(10)-の (分子量12000)
 P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)-の (分子量130000)
 P-14;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-の (架橋性,Tg23℃)
 P-15;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-の (架橋性,Tg20.5℃)

【0122】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート、EA;エチルアクリレート、MAA;メタクリル酸、2EHA;2-エチルヘキシルアクリレート、St;スチレン、Bu;ブタジエン、AA;アクリル酸、DVB;ジビニルベンゼン、VC;塩化ビニル、AN;アクリロニトリル、VDC;塩化ビニリデン、Et;エチレン、IA;イタコン酸。

【0123】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、4718、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502、L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)など

を挙げることができる。

【0124】これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0125】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0126】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、14、15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0127】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は、有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0128】本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

【0129】また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0130】本発明における画像形成層の全バインダー量は0.2~30g/m²、より好ましくは1~15g/m²の範囲が好ましい。本発明における画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

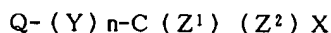
【0131】本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒を合わせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水/メチルアルコール=90

/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（数値は質量%）。

【0132】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行~第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111~0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0133】以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明において好ましいポリハロゲン化合物は、下記一般式(III)で表される化合物である。

一般式(III)



一般式(III)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z¹およびZ²はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。一般式(III)において、Qは、好ましくはハメットの置換基定数σ_pが正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（σ_p値：0.06）、塩素原子（σ_p値：0.23）、臭素原子（σ_p値：0.23）、ヨウ素原子（σ_p値：0.18））、トリハロメチル基（トリプロモメチル（σ_p値：0.29）、トリクロロメチル（σ_p値：0.33）、トリフルオロメチル（σ_p値：0.54））、シアノ基（σ_p値：0.66）、ニトロ基（σ_p値：0.78）、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（σ_p値：0.72））、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（σ_p値：0.50）、ベンゾイル（σ_p値：0.43））、アルキニル基（例えば、C≡CH（σ_p値：0.23））、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（σ_p値：0.45）、フェノキシカルボニル（σ_p値：0.44））、カルバモイル基（σ_p値：0.36）、スル

ファモイル基 (σp 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等が挙げられる。 σp 値としては好ましくは0.2~2.0の範囲で、より好ましくは0.4~1.0の範囲である。電子吸引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

【0134】Xは、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、

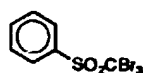
特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。Yは好ましくは-C(=O)-、-SO-または-SO₂-を表し、より好ましくは-C(=O)-、-SO₂-であり、特に好ましくは-SO₂-である。nは、0または1を表し、好ましくは1である。

【0135】以下に、本発明に用いられる一般式(II1)の化合物の具体例を示すが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

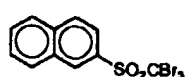
【0136】

【化9】

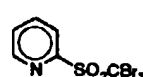
(III-1)



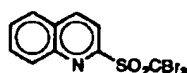
(III-2)



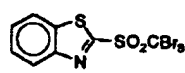
(III-3)



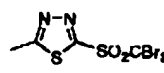
(III-4)



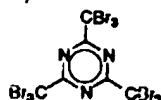
(III-5)



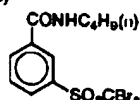
(III-6)



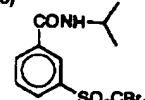
(III-7)



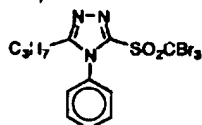
(III-8)



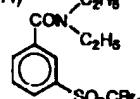
(III-9)



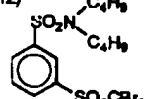
(III-10)



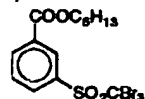
(III-11)



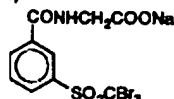
(III-12)



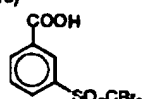
(III-13)



(III-14)

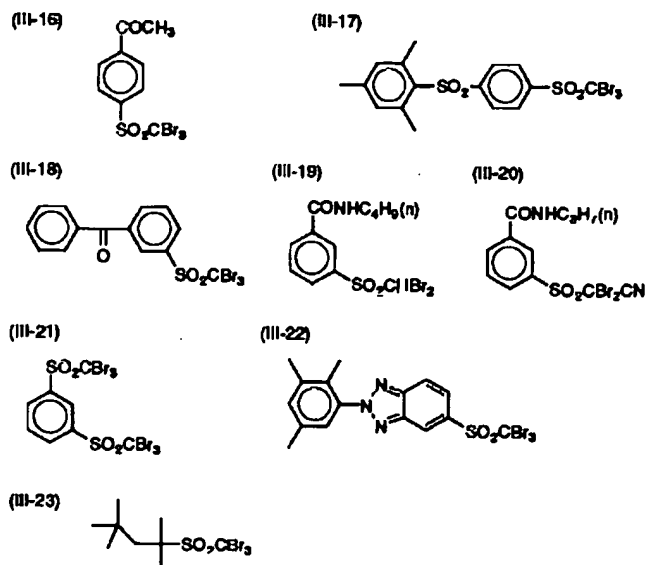


(III-15)



【0137】

【化10】



【0138】本発明において、前記一般式(III)で表される化合物は画像形成層の非感光性有機銀塩1モルあたり、 10^{-4} ~1モルの範囲で使用する事が好ましく、 10^{-3} ~0.8モルの範囲で使用する事がより好ましく、 5×10^{-3} ~0.5モルの範囲で使用する事が特に好ましい。本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0139】その他のカブリ防止剤としては、特開平11-65021号段落番号0113の水銀(II)塩、同段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0140】本発明の熱現像感光材料は、カブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することが更に好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は、有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが、有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては、粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元

剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下が更に好ましい。

【0141】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどに、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067~0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033~0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36~56行、特願平11-273670号等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0142】本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054~0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23~48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フトラジノン類(フトラジノン、フトラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フトラジノン、6-クロロフトラジノン、5,7-ジメトキシフトラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フトラジンジオン)；フトラジノン類とフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸)との組合せ；フトラジノン類(フトラジジン、フトラジジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フトラジジン、6-イソプロピルフトラジジン、6-tert-ブチルフトラジジン、6-クロロフトラジジン、5,7-ジメ

トキシフトラジンおよび2, 3-ジヒドロフトラジン) ; フトラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフトラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0143】本発明における感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については、特開平11-65021号段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号段落番号0118、特開平11-223898号段落番号0136~0193、特願平11-87297号の式(H)、式(1)~(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号記載の一般式(III)~(V)の化合物(具体的化合物: 化21~化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号段落番号0102、特開平11-223898号段落番号0194~0195に記載されている。

【0144】蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、更には1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0145】本発明の熱現像感光材料において超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1m²あたりの塗布量)は、感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1~500mg/m²が好ましく、0.5~100mg/m²がより好ましい。

【0146】本発明の熱現像感光材料は、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119~0120、特願2000-171936号に記載されている。本発明における表面保護層のバインダーとしては、ゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン(例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン(例えば新田ゼラチン801)などを使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009~0020に記載のものが挙げられ、完全けん化

物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203(以上、クラレ(株)製の商品名)などが好ましく挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m²当たり)としては0.3~4.0g/m²が好ましく、0.3~2.0g/m²がより好ましい。

【0147】特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては、「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%) / エチルアクリレート(50質量%) / メタクリル酸(16.5質量%) コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%) / ブタジエン(47.5質量%) / イタコン酸(5質量%) コポリマーのラテックス、エチルアクリレート / メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%) / 2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%) / スチレン(8.6質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%) / アクリル酸(2.0質量%) コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%) / スチレン(9.0質量%) / ブチルアクリレート(20.0質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%) / アクリル酸(2.0質量%) コポリマーのラテックスなどが挙げられる。更に、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021~0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027~0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023~0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。表面保護層(1層当たり)の全バインダー(水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む)塗布量(支持体1m²当たり)としては0.3~5.0g/m²が好ましく、0.3~2.0g/m²がより好ましい。

【0148】本発明における画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下が好ましく、更に好ましい温度は35℃以上60℃未満、特に好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下

で維持されることが好ましい。

【0149】本発明における画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0150】本発明における感光性層には、色調改良、レーザー露光時の干涉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60, C.I.Pigment Blue 64, C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはWO98/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0151】本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0152】熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から

(1) 感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、(2) 複数の感光性層の間や感光性層と保護層との間に設けられる中間層、(3) 感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4) 感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1) または (2) の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3) または (4) の層として感光材料に設けられる。

【0153】アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123~0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現

像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0154】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を超える量で使用する。光学濃度は、0.2~2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1 g/m²程度である。

【0155】なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上低下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0156】本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300~450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1 mg/m²~1 g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0157】本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0158】本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126~0127に記載されている。マット剤は感光材料1 m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1~400 mg/m²、より好ましくは5~300 mg/m²である。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにもよいが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0159】本発明においてバック層のマット度としては、ベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上がより好ましく、500秒以下40秒以上が特に好ましい。

【0160】本発明において、マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0161】本発明に適用することのできるバック層については、特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0162】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、更に好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。膜面pHの調節は、フタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0163】本発明における感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載のものが、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁などに記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0164】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては、添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサー

などを使用する方法がある。

【0165】本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062に記載されている。

【0166】透明支持体は、二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0167】熱現像感光材料は、モノシート型(受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型)であることが好ましい。

【0168】熱現像感光材料には、更に、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてWO98/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0169】本発明の熱現像感光材料は、いかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティングが好ましく用いられ、特に好まし

くはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2, 761, 791号および英国特許第837, 095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0170】本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本発明における有機銀塩含有層塗布液は、剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0171】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同

2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【0172】本発明の熱現像感光材料は、いかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ である。現像時間としては $1\sim 60$ 秒が好ましく、 $5\sim 30$ 秒が更に好ましく、 $10\sim 20$ 秒が特に好ましい。

【0173】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部に加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については $1\sim 10^{\circ}\text{C}$ 程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0174】本発明の熱現像感光材料は、いかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar^{+} 、 He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0175】露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては、富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして、富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0176】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0177】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

〔PET支持体の作製〕テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度(IV)が0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

【0178】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃で

〔下塗り支持体の作製〕

(1) 下塗り塗布液の作製

処方①(感光層側下塗り層用)

- ・高松油脂(株)製ベスレジンA-515GB(30質量%溶液) 234g
- ・ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル
(平均エチレンオキシド数=8.5)10質量%溶液 21.5g
- ・綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm) 0.91g
- ・蒸留水 744ml

【0181】

処方②(バック面第1層用)

- ・スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 158g
(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)
- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-
トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液 20g
- ・ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10ml
- ・蒸留水 854ml

【0182】

処方③(バック面側第2層用)

- ・SnO₂/SbO(9/1質量比、平均粒径0.038μm、17質量%分散物) 112g
- ・ゼラチン(10質量%水溶液) 89.2g
- ・信越化学(株)製メトロースTC-5(2質量%水溶液) 8.6g
- ・綜研化学(株)製MP-1000 0.01g
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10ml
- ・NaOH(1質量%) 6ml
- ・プロキセル(ICI社製) 1ml
- ・蒸留水 805ml

【0183】〔下塗り支持体の作製〕上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック

面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0179】〔表面コロナ処理〕ビラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0180】

面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0184】〔バック面塗布液の調製〕

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルフォンを28g、および花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4ガロンサンドグラインダーミル、アイメ

ックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μ mの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0185】(染料固体微粒子分散液の調製)シアニン染料化合物13を9.6g、およびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4ガロンサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μ mの染料固体微粒子分散液を得た。

【0186】(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 μ m、粒径標準偏差0.4)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、黄色染料化合物15を3.9g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0187】(バック面保護層塗布液の調製)容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、*t*-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、フッ素系界面活性剤(F-1:N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩)37mg、フッ素系界面活性剤(F-2:ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度15])0.15g、フッ素系界面活性剤(F-3)64mg、フッ素系界面活性剤(F-4)32mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0188】《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、更に0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応釜中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと、臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bとを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、更にベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。更に、硝酸銀51.86gに蒸留水を加え

て317.5mlに希釈した溶液Cと、臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dとを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に、六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行った。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を調製した。

【0189】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり分光増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後に、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、更に5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、更に4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を調製した。

【0190】調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当直径0.042 μ m、球相当直径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0191】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を47℃に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、ヘキサシアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様に、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈降/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で

1:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり分光増感色素Aと分光増感色素Bの合計として 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は、ハロゲン化銀乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当直径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当直径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0192】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温 30°C を 27°C に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1の固体分散物（ゼラチン水溶液）の添加量を銀1モル当たり分光増感色素Aと分光増感色素Bの合計として 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変えた以外は、ハロゲン化銀乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当直径 $0.034 \mu\text{m}$ 、球相当直径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。

【0193】《塗布液用ハロゲン化銀混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨウダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。更に塗布液用ハロゲン化銀混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0194】《有機銀塩分散物A~Dの調製》COGNIS D EUTSCHLAND GmbH製 EDENOR C22 85 JP GW を2.585モル、蒸留水4.23L、 5 mol/L 濃度のNaOH水溶液0.492L、tert-ブタノール1.20Lを混合し、 75°C にて1時間攪拌し反応させ、脂肪酸ナトリウム溶液（溶液B）を得た。別に、硝酸銀0.404kgの水溶液2.062L（pH4.0）（溶液A）を用意し、 10°C にて保温した。溶液Aと、溶液Bの全量をダイヤフラムポンプで送液し、IMM社製マイクロミキサー（Single Mixer (Nickel) Channel width $25 \mu\text{m}$ ）で混合した。溶液A、Bの送液流量は一定でそれぞれ計93分15秒と計90分かけて添加した。このとき、溶液AとBの添加は、表1に示したタイミングで行った。マイクロミキサーで混合された反応液は、 30°C に保温した、6.35Lの蒸留水と0.30Lのtert-ブタノールが入れられた反応容器中に液中添加した。また、有機酸ナトリウム溶液の添加系の配

管は、2重管の外側に温水を循環させることにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75°C になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温し添加ノズル先端の出口の液温度が表1に示した値になる様に調節した。

【0195】《熟成/遠心分離》溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて 35°C に昇温し、その後210分熟成を行った。反応及び熟成中の、反応容器の攪拌は、液流動が停止しない様に随時調節を行った。熟成終了後直ちに、遠心分離で固形分を分別し、固形分を過水の伝導度が $30 \mu\text{S/cm}$ になるまで水洗した。その際、伝導度低下を促すために、ウェットケーキに純水を加えスラリー状にする操作を3回実施した。得られた有機銀のウェットケーキを遠心力Gが700の状態1時間振り切った。なお、Gは、 $1.119 \times 10^{-5} \times \text{容器の半径 (cm)} \times \text{回転数 (rpm)}^2$ で表される。この様にして得られた有機銀ウェットケーキの固形分含量（ウェットケーキ1gを 110°C で2h乾燥して測定する）は38~42%であった。

【0196】《予備分散》乾燥固形分2.60Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）0.193Kgおよび水を添加し、全体量を10Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にバイブラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0197】《最終分散》次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を 1260 kg/cm^2 （12.6MPa）に調節して、三回処理し、有機銀塩分散物（ペヘン酸銀分散物）を得た。分散物の形状特性値は水洗後のそれと同じであった。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18°C の分散温度に設定した。こうして得られた有機銀塩分散物A~Dに含まれる有機銀塩粒子は、体積加重平均直径（球相当直径）、体積加重平均直径の変動係数、粒子の長辺cと短辺bの比（縦横比）、及びアスペクト比は、表1のようであった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。

【0198】《有機銀塩分散物E~Hの調製》有機銀塩分散物A~Dでマイクロミキサーを使用する代わりに、理論段数100段のスタチックミキサーを用いて比較分散物E~Hを調製した。こうして得られた有機銀塩分散物E~Hに含まれる有機銀塩粒子は、体積加重平均直径（球相当直径）、体積加重平均直径の変動係数、粒子の長辺cと短辺bの比（縦横比）、及びアスペクト比は、表1のよ

うであった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製MasterSizerXにて行った。

【0199】《有機銀塩分散物I、Jの調製》有機銀塩分散物A、Bの調製と同じ方法で得られた有機銀塩仕込液に、PVA217を乾燥固形分100gに対し7.4gを74gの水で溶解した状態で添加し、前述のマイクロフレイダイザーを用いて但し圧力を600kg/cm²(6MPa)に調節して1回処理した。その液を限外濾過装置に移液し脱塩処理を行った。限外濾過装置は、有機銀塩分散物をストックするタンク、ストックされている分散物を限外濾過モジュールに供給するための循環ポンプから基本的に構成され、補充純水計測用流量計、透過水計測用流量計、逆方向洗浄用ポンプ等を有している。使用した膜モジュールは、中空糸タイプの旭化成(株)製ACP-1050で、送液流量は18l/分、モジュール前後の圧力差は1.0kg/cm²(1×10⁵Pa)とした。処理中の処理液の温度は17℃以下

に保って実施した。

【0200】電気伝導度が100μS/cmに低下したところで、純水の補充を止め、26重量%まで濃縮した。その後前述のマイクロフレイダイザーを用いて圧力を1750kg/cm²(17.5MPa)に調節して2回処理し、有機銀塩分散物H～Kを得た。固形分濃度の測定には、京都電子社製デジタル比重計DA-300型を用い、最終的には絶乾重量より検定した。こうして得られた有機銀塩分散物I、Jに含まれる有機銀塩粒子は、体積加重平均直径(球相当直径)、体積加重平均直径の変動係数、粒子の長辺cと短辺bの比(縦横比)、及びアスペクト比は、表1のようであった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製MasterSizerXにて行った。

【0201】

【表1】

有機銀塩分散物	溶液Aの温度(℃)	溶液AとBの添加開始のズレ	粒子サイズ(μm)	粒子サイズの変動係数(%)	縦横比	アスペクト比	
A	2℃	-11分	0.44	12%	1.2	2.5	本発明
B	2℃	0分	0.47	22%	1.5	4	本発明
C	2℃	+11分	0.55	31%	1.7	7	本発明
D	75℃	-11分	0.45	15%	1.6	4	本発明
E	2℃	-11分	0.64	35%	1.4	3	比較例
F	2℃	0分	0.72	37%	1.6	3.7	比較例
G	2℃	+11分	0.88	44%	1.8	5.2	比較例
H	75℃	-11分	0.72	31%	1.5	3.3	比較例
I	2℃	-11分	0.44	12%	1.2	2.5	本発明
J	75℃	-11分	0.45	15%	1.6	4	本発明

-は溶液Aが先に添加され
+は溶液Bが先に添加される。

【0202】《還元剤-1分散物の調製》還元剤-1(1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ボパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤-1分散物に含まれる還元剤粒子は、メジアン径0.42μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた還元剤-1分散物は、孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0203】《還元剤-2分散物の調製》還元剤-2(2, 2'-イソブチリデン-ビス-(4, 6-ジメチルフェノール))10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ボパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してス

ラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-2分散物を得た。こうして得た還元剤-2分散物に含まれる還元剤粒子は、メジアン径0.38μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた還元剤-2分散物は、孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0204】《還元剤錯体-3分散物の調製》還元剤錯体-3(2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体)10kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12kgおよび変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ボパールMP203)の10質量%水溶液16kgに、水7.2kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソ

チアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体-3分散物を得た。こうして得た還元剤錯体-3分散物に含まれる還元剤錯体粒子は、メジアン径0.46 μm 、最大粒子径1.6 μm 以下であった。得られた還元剤錯体-3分散物は、孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0205】《還元剤-4分散物の調製》還元剤-4(2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール))10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液20Kgに、水6Kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-4分散物を得た。こうして得た還元剤-4分散物に含まれる還元剤粒子は、メジアン径0.40 μm 、最大粒子径1.5 μm 以下であった。得られた還元剤-4分散物は、孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0206】《還元剤-5分散物の調製》還元剤-5(2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール))10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液20Kgに、水6Kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-5分散物を得た。こうして得た還元剤-5分散物に含まれる還元剤粒子は、メジアン径0.38 μm 、最大粒子径1.5 μm 以下であった。得られた還元剤-5分散物は、孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0207】《現像促進剤-1(D-168)分散物の調製》現像促進剤-1(-1本発明の化合物D-168)10Kg、および変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液25Kgに、水7.5Kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤分散

物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.42 μm 、最大粒子径1.5 μm 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0208】《水素結合性化合物-2分散物の調製》水素結合性化合物-2(トリ(4-tert-ブチルフェニル)ホスフィンオキシド)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が22質量%になるように調製し、水素結合性化合物-2分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物-2分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.35 μm 、最大粒子径1.5 μm 以下であった。得られた水素結合性化合物-2分散物は、孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0209】《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-1(2-トリプロモメタンスルホンナフタレン)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgと、水16Kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が23.5質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物-1分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径0.36 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物-1分散物は、孔径10.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0210】《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-2(トリプロモメタンスルホンベンゼン)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgと、水14Kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径

0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物-2分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径0.41 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物-2分散物は、孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0211】《有機ポリハロゲン化合物-3分散物の調製》有紀ポリハロゲン化合物-3(N-ブチル-3-トリプロモメタンスルホニルベンズアミド)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ボパールMP203)の10質量%水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgと、水8Kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加熱し、有機ポリハロゲン化合物-3分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物-3分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径0.36 μ m、最大粒子径1.5 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物-3分散物は、孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0212】《フタラジン化合物-1溶液の調製》8Kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgとフタラジン化合物-1(6-イソプロピルフタラジン)の70質量%水溶液14.28Kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0213】《メルカプト化合物-1水溶液の調製》メルカプト化合物-1(1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩)7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0214】《メルカプト化合物-2水溶液の調製》メルカプト化合物-1(1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩)20gを水980gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0215】《顔料-1分散物の調製》C. I. Pigment Blue 60を64gと、花王(株)製デモールNを6.4gと、水250gを添加しよく混合

してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4ガロンサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し、顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料-1分散物に含まれる顔料粒子は、平均粒径0.21 μ mであった。

【0216】《SBRラテックス液の調製》Tgが23℃のSBRラテックスは以下により調製した。重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量、ブタジエン26.5質量およびアクリル酸3質量を乳化重合させた後、80℃で8時間エージングを行った。その後40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、更に三洋化成(株)製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、更にアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用したNa⁺イオンとNH₄⁺イオンのモル比は1:2.3であった。更に、この液1Kgに対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加し、SBRラテックス液を調製した。

【0217】(SBRラテックス:-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス)Tg23℃、平均粒径0.1 μ m、濃度43質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30Sを使用し、ラテックス原液(43質量%)を25℃にて測定)、pH8.4、Tgの異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調製した。

【0218】《SBRラテックス液-1の調製》SBRラテックス(-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-、Tg23℃)の調整は以下のようにして行った。80℃で8時間エージングを行った。その後40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLをラテックス固形分に対して0.2%添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH7.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.3になるように調整した。このとき使用したNa⁺イオンとNH₄⁺イオンのモル比は1:9であった。さらに、この液1Kgに対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。得られたラテックス液は、孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。得られたラテックスの固形分濃度は43.0重量%、粘度68mPa·s、平均粒径93nm、イオン伝導度3.7mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液を25℃にて測定)

【0219】《乳剤層(感光性層)塗布液-1A~1Jの調製》上記で得た有機銀塩分散物A~Jそれぞれ100

0g、水125ml、還元剤-1分散物113g、還元剤-2分散物91g、顔料-1分散物27g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物82g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物40g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 20.5℃)液1082g、メルカプト化合物-1水溶液9gを順次添加し、塗布直前に塗布液用ハロゲン化銀混合乳剤A158gを添加して、よく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0220】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。

【0221】レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は、剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]において、それぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0222】《乳剤層(感光性層)塗布液-2の調製》上記で得た有機銀塩分散物D1000g、水104ml、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-3分散物69g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 23℃)液1082g、還元剤錯体-3分散物258g、メルカプト化合物-1水溶液9gを順次添加し、塗布直前に塗布液用ハロゲン化銀混合乳剤A110gを添加し、よく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0223】《乳剤層(感光性層)塗布液-3の調製》上記で得た有機銀塩分散物J1000g、水95ml、還元剤-4分散物73、還元剤-5分散物68g、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-3分散物69g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRコアシェル型ラテックス(コアTg: 20℃/シェルTg: 30℃=70/30重量比)液1082g、水素結合性化合物-2分散物124g、メルカプト化合物-1溶液9gを順次添加し、塗布直前に塗布液用ハロゲン化銀混合乳剤A110gを添加し、よく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0224】《乳剤層(感光性層)塗布液-4の調製》上記で得た脂肪酸銀分散物850g、水50ml、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-3分散物69g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス液1028g、還元剤錯体-6分散物287g、現像促進剤-1分散物12g、メルカプト化合物-1溶液9g、メルカプト化合物-2溶液27gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A110gを添加しよく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0225】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で55[mPa・s]、pHは8.1であった。

【0226】レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ600、110、63、42、22[mPa・s]であった。

【0227】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0228】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

【0229】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1: N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩)の5質量%溶液を3.2ml、フッ素系界面活性剤(F-2: ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)

エーテル〔エチレンオキシド平均重合度=15〕の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7 μ m）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径4.5 μ m）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で9[mPa・s]であった。

【0230】《熱現像感光材料-1A～1Oの作製》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。

【0231】バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層（感光性層）、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。このとき、乳剤層と中間層は31℃に、保護層第1層は36℃に、保護層第2層は37℃に温度調整した。乳剤層（感光性層）塗布液-1A～1Jを用いて形成した各乳剤層の各化合物の塗布量（g/m²）は以下の通りである。

【0232】・有機銀塩A～J各々 6.19

- ・還元剤-1 0.67
- ・還元剤-2 0.54
- ・顔料(C.I.Pigment Blue 60) 0.032
- ・有機ポリハロゲン化合物-1 0.46
- ・有機ポリハロゲン化合物-2 0.25
- ・フトラジン化合物-1 0.21
- ・SBRラテックス 11.1
- ・メルカプト化合物-1 0.002
- ・ハロゲン化銀（Agとして）0.145

【0233】塗布乾燥条件は以下の通りである。塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで

冷却した。

【0234】作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光性層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0235】《熱現像感光材料-2の作製》熱現像感光材料-1に対して、乳剤層（感光性層）塗布液-1を乳剤層（感光性層）塗布液-2に変更し、更にハレーション防止層から黄色染料化合物15を除いた他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-2を作製した。このときの乳剤層の各化合物の塗布量（g/m²）は以下の通りである。

【0236】・有機銀塩A 6.19

- ・顔料(C.I.Pigment Blue 60) 0.036
- ・有機ポリハロゲン化合物-2 0.13
- ・有機ポリハロゲン化合物-3 0.41
- ・フトラジン化合物-1 0.21
- ・SBRラテックス 11.1
- ・還元剤錯体-3 1.54
- ・メルカプト化合物-1 0.002
- ・ハロゲン化銀（Agとして）0.10

【0237】《熱現像感光材料-3の作製》熱現像感光材料-1に対して、乳剤層（感光性層）塗布液-1を乳剤層（感光性層）塗布液-3に変更し、更にハレーション防止層から黄色染料化合物15を除いた。また、保護層第2層およびバック面保護層のフッ素系界面活性剤F-1、F-2、F-3およびF-4を、それぞれ同重量のF-5、F-6、F-7およびF-8に変更した。その他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-3を作製した。このときの乳剤層の各化合物の塗布量（g/m²）は以下の通りである。

【0238】・有機銀塩A 5.57

- ・顔料(C.I.Pigment Blue 60) 0.032
- ・還元剤-4 0.40
- ・還元剤-5 0.36
- ・有機ポリハロゲン化合物-2 0.12
- ・有機ポリハロゲン化合物-3 0.37
- ・フトラジン化合物-1 0.19
- ・SBRラテックス 10.0
- ・水素結合性化合物-2 0.59
- ・メルカプト化合物-1 0.002
- ・ハロゲン化銀（Agとして）0.09

【0239】《熱現像感光材料-4の作成》熱現像感光材料-1に対して、乳剤層塗布液-1を乳剤層塗布液-4に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物15を除いた他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-4を作製した。（以下試料401と呼ぶ）このときの乳剤層の、各化合物の塗布量（g/m²）は以下の通りである。

【0240】

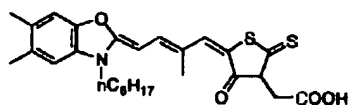
ペヘン酸銀	5.26
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036
還元剤鉛体-6	1.57
現像促進剤-1	0.027
ポリハロゲン化合物-2	0.13
ポリハロゲン化合物-3	0.41
フタラジン化合物-1	0.21
SBRラテックス	10.5
メルカプト化合物-1	0.002
メルカプト化合物-2	0.017
ハロゲン化銀(Agとして)	0.09

【0241】《熱現像感光材料-5の作製》熱現像感光材料-1の有機銀塩Aを用いて顔料の添加量を0とし、熱現像感光材料-5を作製した。以下に、本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

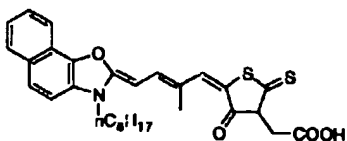
【0242】

【化 1 1】

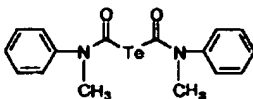
分光増感色素 A



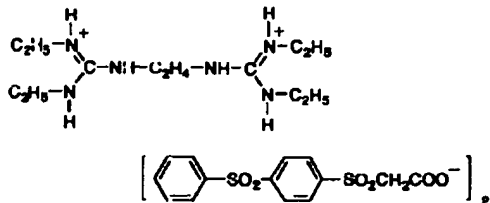
分光増感色素B



テルル増感剤C



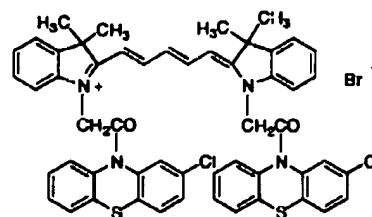
塩基ブレカーサー化合物 11



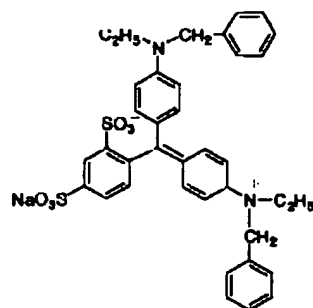
【0243】

【化12】

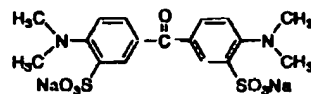
シアニン染料化合物 13



青色染料化合物 14

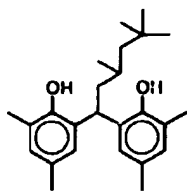


黃色染料化合物 15

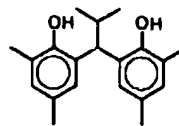


【0244】

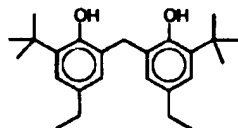
【化13】



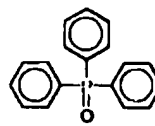
(還元剤-1)



(還元剤-2)

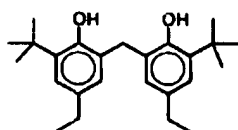


(還元剤誘体-3)

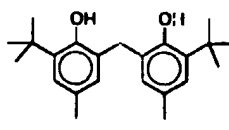


の1:1錯体

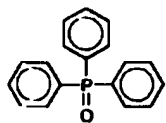
と



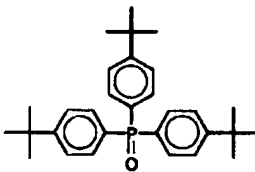
(還元剤-4)



(還元剤-5)



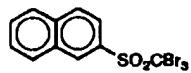
(水素結合性化合物-1)



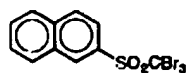
(水素結合性化合物-2)

【化14】

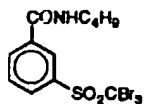
【0245】



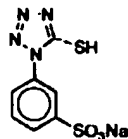
(ポリハロゲン化合物-1)



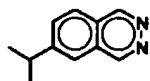
(ポリハロゲン化合物-2)



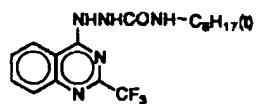
(ポリハロゲン化合物-3)



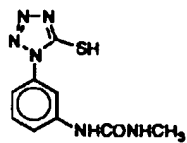
(メルカプト化合物-1)



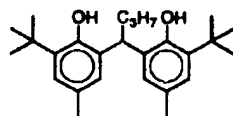
(フタラジン化合物 1)



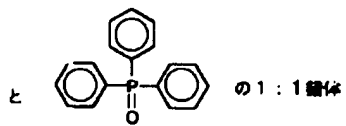
(収像促進剤-1)



(メルカプト化合物-2)



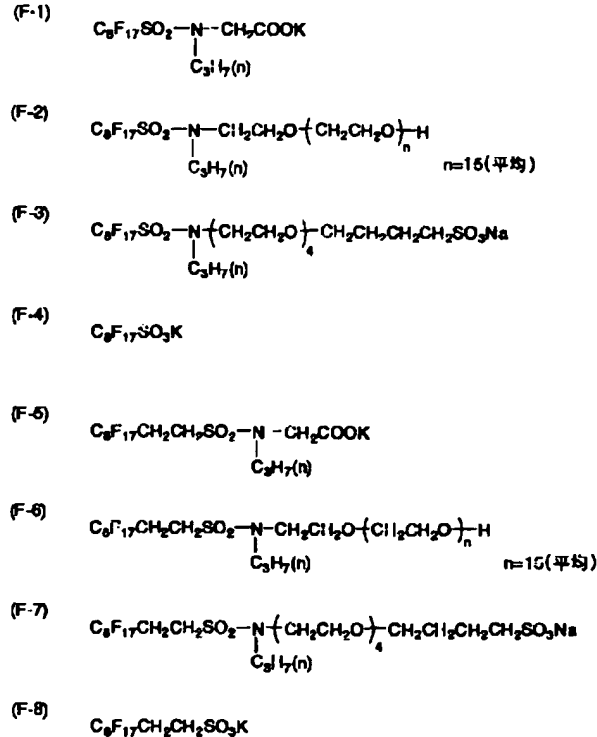
(還元剤錯体-8)



の1:1錯体

【0246】

【化15】



【0247】得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した。

(包装材料) PET 10 μm /PE 12 μm /アルミ箔9 μm /Ny 15 μm /カーボン3%を含むポリエチレン50 μm 酸素透過率: 0ml/atm $\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 、水分透過率: 0g/atm $\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ のもの。

【0248】＜ヘイズ(濁度)の測定法＞富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L(最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて写真材料を露光・熱現像(112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで合計24秒)し、未露光部(Dmin部)を、日本電色工業株式会社製NDH-1001DPを用いて、ヘイズ(濁度)を測定した。結果を表2に示す。

＜写真性能の評価＞富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L(最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて写真材料を露光・熱現像(112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで合計24秒)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。結果を表2に示す。

【0249】

【表2】

(表2)

熱現像 感光材料	有機銀塩 分散物	ヘイズ	Dmin
1A	A	18	100
1U	B	19	100
1C	C	19.5	100
1D	D	18.5	100
1I	E	27	110
1F	F	28.5	112
1G	G	29	114
1H	H	30	117
1I	I	18	100
1J	J	18	100
2	A	18	100
3	A	17	100
4	A	18	100
5	A	18	94

1Aを100とする

【0250】＜結果の評価＞表1において、本発明のマイクロミキサーによる混合方法で粒子形成を行った有機銀塩分散物A～D及びIとJは、本発明のマイクロミキサーを用いない比較試料E～Hと比較して、粒子サイズも微粒子であるが、とくにその変動係数が明らかに小さいことが示されている。また、これらの有機銀塩分散物を使用して作製した熱現像感光材料の写真特性は、表2に示されるように、本発明の方法による有機銀塩分散物を用いた感光材料試料1A～1D、1I、1J及び2～5は、比較試料である試料1D及び1Hに対してヘイズが顕著に低く、また非画像部濃度(Dmin)も低いレベルにあった。

【0251】

【発明の効果】銀イオン含有溶液と、該有機酸アルカリ

金属塩の溶液との混合をマイクロミキサーを用いて行う
本発明の方法で得られた非感光性有機銀塩粒子は、鮮鋭
度や粒状性に寄与する特性である単分散性とヘイズがと

もに優れており、したがって、この粒子を用いた熱現像
感光材料は、非画像部濃度 (D_{min}) が低く、感光層
の光散乱 (ヘイズ) も少ない。